

微波法制备活性炭负载金属催化剂的表征分析

卜龙利^{1,2}, 王晓昌¹, 王妙刚¹, 周立辉³

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 陕西 西安 710055; 2. 西部建筑科技国家重点实验室(筹), 陕西 西安 710055;
3. 长庆油田油气工艺技术研究所, 陕西 西安 710021))

摘要:利用微波能制备活性炭负载铜、锰催化剂并进行热重、元素组成、晶体结构及表面形貌等表征测试。结果表明,过渡金属的负载可一定程度提高活性炭的失重温度,热重分析为催化剂的催化温度上限提供了依据。活性炭中存在硅、铝、铁等杂质元素,同时有一定量的氧元素存在。微波法制备的两种炭载金属催化剂中分别形成了单质铜晶体和单质锰与其氧化物的共存晶体,粒径尺寸分别为 22.4 nm 和 30.92 nm,大量晶粒的聚积形成了催化剂表面微米级的金属颗粒,计算分析证明微波可穿透金属颗粒。实验研究表明 300 W 微波功率下活性炭载铜催化剂的制备效果较好,而 400 W 适合于活性炭载锰催化剂的制备。

关键词:炭载金属催化剂;微波;制备;表征

中图分类号: TQ424.1; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1006-7930(2008)04-0532-06

现代化学工业、石油冶炼、食品加工、制药及环境保护等诸多领域中,催化剂的应用已非常广泛,催化技术现已成为调控化学反应速度与方向的核心技术^[1]。固体非均相催化剂多采用浸渍法来制备,其优点是催化剂不用成型、载体可选择、负载量少和成本低。韦朝海等^[2]利用活性炭负载铜催化剂于三相流化床中催化氧化电镀含氰废水,取得了良好的效果;王连生等^[3]应用活性炭负载金属催化剂在常温常压下催化氧化处理吡啶硫酮锌(ZPT)废水,研究发现 COD 的去除率可高达 92%,处理后出水符合污水排放二级标准。近十几年来研究者将微波技术应用在催化剂的制备过程中,主要利用的是微波的热效应^[4],微波加热可使催化剂表现出更高的活性和选择性^[5]。活性炭既可作为催化剂的载体,同时又是一种吸波材料,目前鲜见将微波能应用于活性炭负载型催化剂制备的相关文献。

本研究应用微波能进行活性炭负载金属催化剂的制备并通过不同的表征手段对催化剂进行测试,分析负载金属的成分与形成过程,以及微波对金属颗粒的穿透情况,以期对活性炭负载型催化剂微波制备的进一步应用做有益的探索。

1 实验部分

1.1 试剂与原材料

硝酸铜,分析纯,天津市博迪化工有限公司;硝酸锰,分析纯,北京化学试剂三厂;活性炭,山东省宁阳宏伟防护用品有限公司;盐酸,分析纯,西安三浦精细化工厂;氢氧化钠,分析纯,天津市化学试剂三厂。

1.2 催化剂的制备与表征

活性炭丰富的内部微孔结构使其具有很大的比表面积,从而具有强吸附性;当以其作为载体制备负载型催化剂时,浸渍法是合适的选择,这样可使催化活性组分分散于活性炭的内、外孔表面上,增加活性点位而发挥更大的催化作用。本实验所用的煤质活性炭先用 10% 的盐酸溶液浸泡并于恒温摇床(CHA-S 型,国华企业)上混合 18 h,随后电炉(北京科伟永兴仪器有限公司)上蒸煮 2 h,用去离子水反复冲洗

收稿日期:2007-12-25 修改稿日期:2008-07-19

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(07KJ279);西安建筑科技大学青年科技基金项目(QN0609)

作者简介:卜龙利(1973-),男,陕西户县人,副教授,博士,主要研究方向为水污染控制化学和膜生物水处理技术。

至 pH 中性,然后在改装微波炉(MCL-2 型微波化学实验仪,四川大学无线电系)中 400 W 间歇功率下蒸至近干,最后在烘箱(101-0AB 型,天津市泰斯特仪器有限公司)中 105 °C 下烘 8 h,冷却保存备用.

将预处理后的活性炭浸渍在硝酸铜/ 锰溶液中,其中铜/ 锰与活性炭的质量比为 1 :20;摇床上 140 r/ min 下混合 4 h,然后微波炉内 400 W 间歇功率下蒸至近干,冷却至室温;将吸附硝酸铜/ 锰的活性炭装入带筛板石英玻璃管(内径 28 mm)中,管下端通氮气保护以阻止活性炭氧化燃烧,上端接碱液吸收瓶,制备装置如图 1 所示.一定微波功率下对催化剂进行煅烧,活性炭表面有弧光闪现,并产生黄色烟雾,废气经碱液吸收和水吸收后排空,煅烧结束后继续通氮气冷却至室温,即可得活性炭负载铜(Cu/ GAC)和负载锰(Mn/ GAC)催化剂.

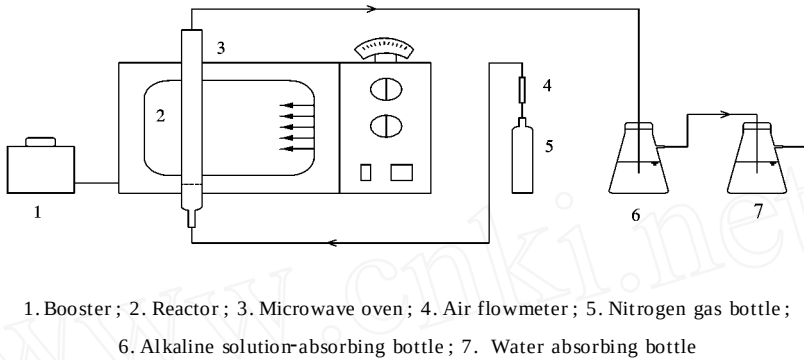


图 1 活性炭负载金属催化剂的微波法制备装置

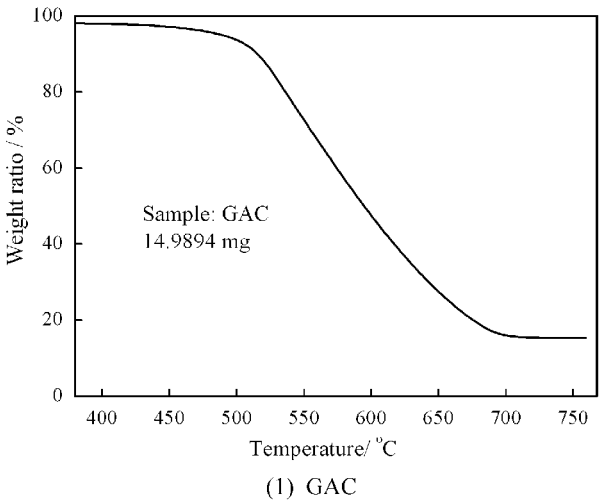
Fig. 1 Setup for the preparation of carbon-supported metal catalysts by microwave

对制备的活性炭负载金属催化剂进行表征测试,其表面形貌和元素组成通过扫描电子显微镜(JSM-5410LV 型,日本)和所装备的 X 射线能谱仪(Oxford,英国)进行测试;催化剂的失重温度、金属及杂质含量通过热重分析获得;催化剂表面的晶体结构通过 X 射线衍射仪(XRD-6000 型,日本)测定,所用射线为铜 K α 射线,加速电压和应用电流分别为 40 kV 和 30 mA.

2 结果与讨论

2.1 热重分析

热重(thermogravimetry, TG)分析可准确测出所用活性炭的失重(燃烧)温度,进而得知碳含量和杂质含量;这样既可明确炭负载型催化剂的催化温度上限(不超过活性炭的失重温度),也可分析负载金属对活性炭结构的影响及百分含量.从图 2(1)可知,390 °C 之前活性炭质量基本不变,390 °C 到 510 °C 缓慢减少,510 °C 以后急剧减少,710 °C 以后基本上稳定在 16 % 不再减少.说明本实验所用活性炭的起始失重温度为 390 °C,最高不超过 510 °C;510 ~ 710 °C 为活性炭的燃烧温度,而燃烧后的灰分和杂质含量为 16 %.由图 2(2)可知,铜的负载使活性炭的失重温度提高了 50 °C,与图 2(1)灰分含量的差额表明铜及其氧化物的质量百分含量为 17 %,这高于理论负载的 5 %,推测与铜的氧化、炭表面铜颗粒分布不均以及热重痕量分析误差有关.图 2(3)的炭载锰催化剂的失重温度为 420 °C,比活性炭的高 30 °C,而锰及其氧化物的质量百分率则为 10 %.



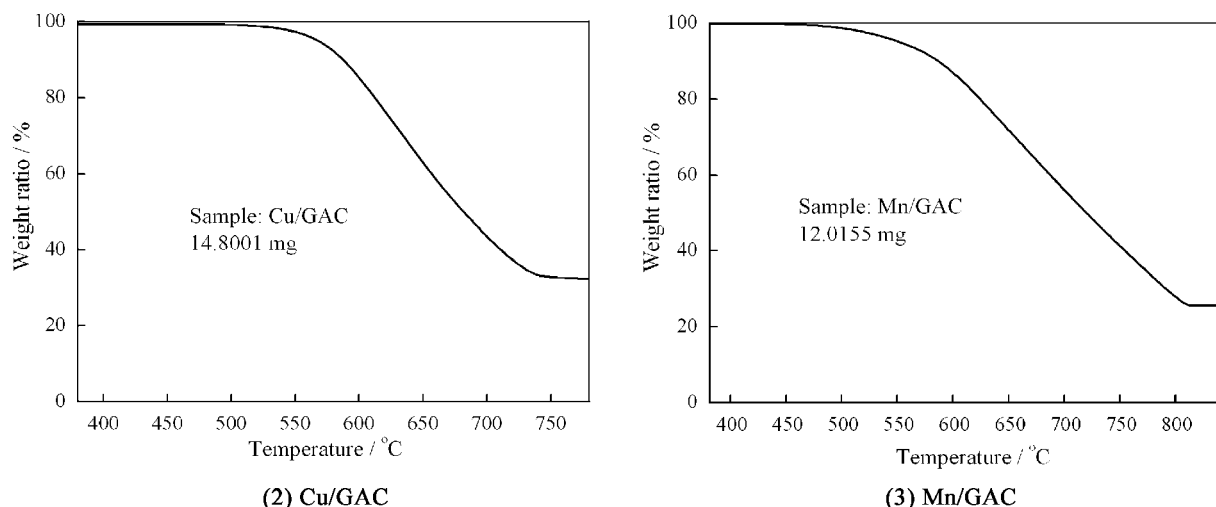


图2 活性炭及负载催化剂的热重分析

Fig.2 Thermogravimetry of GAC and carbon-supported metal catalysts

2.2 催化剂组成元素分析

X射线能谱(energy dispersive X-ray analysis, EDX)是利用电子束激发试样产生的特征X射线对试样微区进行分析,通常可对催化剂组成元素进行定性分析和半定量分析,表1给出了活性炭与负载金属催化剂的EDX分析结果。

表1 活性炭与炭载金属催化剂的EDX元素百分组成分析

Tab.1 EDX element analysis of GAC and carbon-supported metal catalysts

	C	O	Al	Si	S	Cl	Ca	Fe	Cu	Mn
GAC	68.85	25.08	1.48	1.29	1.29	0.17	0.09	1.74	-	-
Cu/ GAC	60.90	18.69	2.74	2.05	2.89	-	-	4.76	7.98	-
Mn/ GAC	69.91	19.18	0.75	1.24	0.91	0.20	-	0.64	-	7.14

由表1可知,活性炭中主要元素为碳和氧,同时存在少量的铝、硅、硫、氯、钙和铁等杂质元素;这些杂质元素在热重分析过程中被氧化后留下来成为灰分。铜和锰在活性炭表面的元素组成分别为7.98%和7.14%,高于理论负载的5%,分析认为是金属颗粒在活性炭的外表面上分布多而内孔分布相对较少所致;而EDX分析主要针对催化剂的表面微区且属于半定量分析,因而存在一定的误差。

2.3 晶体结构分析

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)是基于X射线在晶体中的衍射现象遵守布拉格(Bragg)定律而进行分析的,可测定物相组成、晶粒大小和晶胞常数等参数。对微波法制备的炭载金属催化剂进行XRD晶体结构分析,结果如图3所示。

由图3(1)可知,Cu/ GAC催化剂在 2θ 为 43.2° 、 50.34° 、 70.01° 时出现强的吸收峰,而这些峰为单质铜的特征峰(43.2° 为主峰),因而很好地证明了催化剂中的晶体为单质铜晶体;同时由图可知催化剂中晶体结晶度为16.06%。微波法制备的Mn/ GAC催化剂中也存在晶体,图3(2)显示晶体结晶度为23.74%。由于单质锰的特征峰出现在 43° 、 45.4° 、 47.7° 、 76.98° 、 82.2° (或 43° 、 47.8° 、 52.3° 、 78.88°),其中 43° 为其主峰;而图中 43° 的出峰弱且其他出峰也与单质锰的不同,由于锰的活泼与多价态以及催化剂中氧的存在,因而推测是单质锰晶体与锰氧化物晶体共同存在所致。

根据Scherrer方程我们可粗略估计出催化剂中晶粒的平均粒径 d 值:

$$d = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (1)$$

式中: K 为Scherrer常数,其值为0.89; λ 为X衍射波长(对于铜 $K\alpha$ 射线衍射其值为0.15406 nm); β

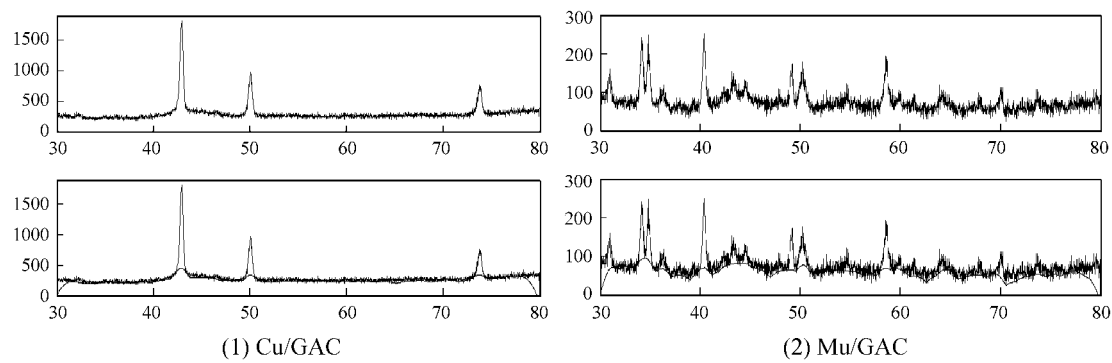


图 3 炭载金属催化剂的 XRD 图

Fig. 3 XRD of carbon-supported metal catalysts

为最强衍射峰的半高宽, θ 为衍射角. 根据图 3 所得 β 和 θ 值, 由公式(1)可计算出炭载铜与炭载锰催化剂中晶粒的平均粒径分别为 22.4 nm 和 30.92 nm.

2.4 催化剂表面形貌分析

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)可形象、生动地反映催化剂颗粒的表面形貌、颗粒分布与孔隙状况. 本研究对活性炭和两种炭载金属催化剂进行 SEM 分析, 放大倍数 1 000, 图片标尺一致, 结果见图 4.

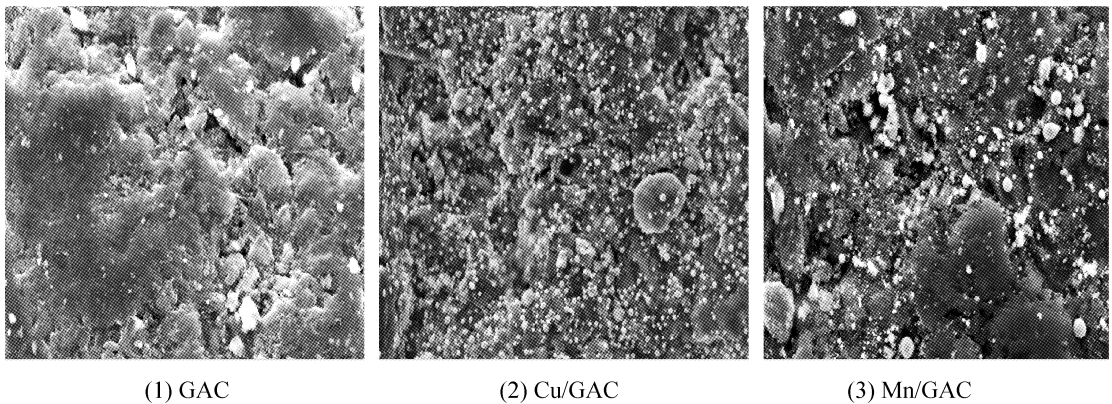


图 4 活性炭与炭载金属催化剂的 SEM 图

Fig. 4 SEM of GAC and carbon-supported metal catalysts

由图 4(1)可以看到, 活性炭表面凹凸不平且存在缺陷位, 杂质金属元素或其氧化物不均匀地分布于活性炭的表面, 活性炭的内孔大小不一且分布不均. 图 4(2)中金属铜颗粒呈球形状且大小不一, 其不均匀地分布在活性炭表面, 平均颗粒直径为 0.6 μm ; 图 4(3)中锰及其氧化物以较大的颗粒分布在活性炭表面, 其形状不规则且大小不一, 可以看到一些锰颗粒分布在活性炭的内孔中, 颗粒平均直径为 2 μm . 图 4(2)与 4(3)中铜与锰颗粒分布多少的不同与 SEM 分析所选取的表面不同有关.

与 XRD 所得晶体粒径相比, SEM 分析所得的金属颗粒尺寸要大得多, 存在着数量级的差别. 分析认为活性炭表面的金属或其氧化物颗粒是由众多微小的晶粒聚积而成, 颗粒的大小和形状与晶粒的多少和聚积方向有关.

2.5 催化剂的吸波性及微波功率对制备的影响

金属导体因反射微波而常用作波导管材料, 但微波对金属也有一定程度的穿透, 当金属颗粒足够小时微波是可以穿透金属而进行传播的. 微波对金属的穿透程度可用趋肤深度 δ (单位为 m) 加以计算^[6]:

$$\delta = \frac{\sqrt{2}}{\omega \mu \sigma} \quad (2)$$

式中: ω 为微波角频率(弧度/秒); σ 为金属电导率($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$); μ 为真空磁导率, 其值为 $4\pi \times 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$. 根据微波频率 2 450 MHz 和金属的电导率(铜 σ 为 $5.81 \times 10^7 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 锰 σ 为 $1.09 \times 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), 可计算出铜、锰的 δ 值分别为 1.3 μm 和 9.5 μm ; 而本实验制备催化剂中铜和锰颗粒的平均粒径分别为 0.6 μm 和 2 μm , 因此微波可完全穿透金属颗粒. 炭载金属催化剂由于穿透损失和活性炭载体的强吸波性, 因而可在微波场下快速升温.

微波功率是催化剂制备的重要影响因素之一, 本实验在微波煅烧时间 5 min 不变的条件下, 进行了不同微波功率(240 W、300 W、350 W 和 400 W) 下的催化剂制备, 并通过表征来考察制备效果. 研究发现, 微波功率 300 W 下炭载铜催化剂的制备效果较好, 400 W 下炭载锰催化剂的制备效果较好. 不同的微波制备功率与金属的熔点有关(铜、锰的熔点分别为 1 083 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 244 $^{\circ}\text{C}$), 而所制备催化剂的催化能力将另文给出.

3 结论

(1) 过渡金属铜或锰的负载提高了活性炭的失重温度, 高温下可一定程度的阻止炭的燃烧损失, 热重分析明确了炭载金属催化剂在氧化反应过程中的催化温度上限.

(2) 微波法制备的炭载金属催化剂中存在金属或其氧化物的晶体, 晶粒尺寸为 20~30 nm; 活性炭表面微米级的金属颗粒为众多纳米晶粒聚积而成.

(3) 催化剂表面的金属颗粒可被微波穿透, 催化剂因穿透损失和活性炭的吸波性能可在微波场中快速升温.

(4) 实验表明, 300 W 微波功率适合于 Cu/ GAC 催化剂的制备, 而 400 W 适合于 Mn/ GAC 催化剂. 对于以吸波材料为载体的负载型催化剂制备而言, 微波干燥和煅烧效果将更加明显.

参考文献 References

- [1] 王尚弟, 孙俊全. 催化剂工程导论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
WANG Shang-di, SUN Jun-quan. Introduction to catalytic engineering [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] 韦朝海, 李步青. 活性炭载体三相流化床催化氧化含氰废水的工艺理论研究[J]. 环境工程, 1997, 15(1): 3-8.
WEI Chao-hai, LI Bu-qing. Study on the theory of catalytic oxidation of cyanide by using three phase fluidized bed with activated carbon [J]. Environmental Engineering, 1997, 15(1): 3-8.
- [3] 王连生, 王广庆, 费学宁, 等. 金属负载活性炭催化氧化法处理 ZPT 生产废水[J]. 城市环境与城市生态, 2003, 16(6): 238-240.
WANG Lian-sheng, WANG Guang-qing, FEI Xue-ning, et al. Metal activated carbon as catalyst for ZPT wastewater treatment [J]. Urban Environment & Urban Ecology, 2003, 16(6): 238-240.
- [4] BOND G, MOYES R B, WHAN D A. Recent applications of microwave heating in catalysis [J]. Catalysis Today, 1993, 17: 427-437.
- [5] SAIPRASAD P S, LINGAIAH N, CHANDRASEKHAR S, et al. Microwave irradiation: an effective method for the preparation of low dispersed Pd/ Al₂O₃ catalysts used in the hydrodechlorination of CCl₂F₂ to CH₂F₂ [J]. Catalysis Letters, 2000, 66(4): 201-204.
- [6] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
JIN Qin-han, DAI Shu-shan, HUANG Ka-ma. Microwave chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999.

Characteristics of carbon-supported metal catalyst prepared by microwave method

BO Long-li^{1,2}, WANG Xiao-chang¹, WANG Miao-gang¹, ZHOU Li-hui³

(1. School of Envir. and Muni. Eng., Xi'an Univ. of Arch. and Tech., Xi'an 710055, China;

2. State Key Laboratory of Architecture Science and Technology in West China(XAUAT), Xi'an 710055, China;

3. Institute of Oil and Gas Technology, Changqing Oil Field, Xi'an 710021, China)

Abstract: Granular activated carbon-supported copper or manganese catalysts were prepared using microwave energy, and characterized by thermogravimetry (TG), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the transition metal loaded could increase the thermo gravimetric temperature of activated carbon to some degree, and TG analysis provided the highest temperature of the catalyst application. Impurity elements, such as silicon, aluminum and iron etc, as well as oxygen element were found in granular activated carbon (GAC). Crystal of metallic copper and coexistent crystals of metallic manganese and its oxides were formed on the surface of GAC, and their sizes were 22.4 nm and 30.92 nm respectively. Big metallic particles with the size of micron range that observed by SEM, were speculated to be formed by the accumulation of crystal grains. It was calculated that microwave could penetrate the metallic particle on the surface of the catalyst. It showed that 300 W of microwave power was better for the preparation of carbon-supported copper catalyst, and 400 W adapted to carbon-supported manganese catalyst.

Key words: carbon-supported metal catalyst; microwave; preparation; characteristics

Biography: BO Long-li, Associate Professor, Ph.D., Xi'an 710055, P. R. China, Tel: 0086-29-82205292, E-mail: bolongli@xauat.edu.cn

(上接第 520 页)

Nonlinear vibration feature of rectangular two-layer cable net roof system using carbon fiber cables

WU Xiao¹, SUN Jin¹, YANG Li-jun¹, MA Jia-xun²

(1. Civil Engineering Department, Hunan University of Arts and Science, Changde 415000, China;

2. School of Human Settlements and Civil Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Geometrical nonlinear vibration equation of rectangular two-layer cable net roof system using carbon fiber cables is established, and approximate solutions of nonlinear vibration and touching forces between layers of rectangular two-layer cable net roof system using carbon fiber cables are given in this paper. On the basis of comparing rectangular two-layer cable net roof system using carbon fiber cables with using steel cables, this paper discusses and analyzes the impact of temperature, amplitude, sag of cable net and other factors to the nonlinear vibration and touching forces between layers of rectangular two-layer cable net roof system. The temperature increment and cable net's sag decrease will make the nonlinear vibration frequency and touching forces between layers of rectangular two-layer cable net fall, and amplitude increment will make the nonlinear vibration frequency and touching forces between layers of rectangular two-layer cable net increase. Temperature change hasn't much impact on the nonlinear vibration frequency and touching forces between layers of rectangular two-layer cable net using carbon fiber cables. On the contrary, nonlinear vibration frequency and touching forces between layers of rectangular two-layer cable net using steel fiber cables are sensitive to the temperature change.

Key words: carbon fiber; rectangular two-layer cable net; roof system; nonlinear vibration

Biography: WU Xiao, Professor, Changde 415000, P. R. China, Tel: 0086-13517368718, E-mail: wx200522C@163.com